

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-327998

(43)公開日 平成8年(1996)12月13日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1335	5 0 5		G 0 2 F 1/1335	5 0 5
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	E
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
	P T E			P T E
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 13 頁)				

(21)出願番号 特願平7-135107

(22)出願日 平成7年(1995)6月1日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 城田 勝浩

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 宮▲崎▼ 健

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 中澤 広一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

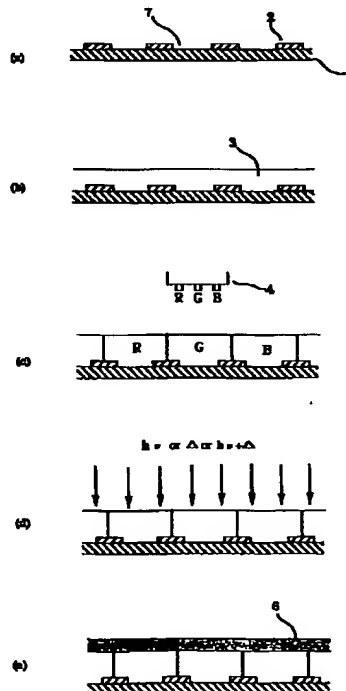
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カラーフィルタ用インク、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法および液晶パネル

(57)【要約】

【構成】 フタロシアニン系染料とトリフェニルメタン系染料とを両者の重量比で1:9~9:1の範囲で含有するインクを、基板上の透明なインク受容層に、その受容層1 $\mu\text{m}^3$ 当り $4.0 \times 10^{-3}\text{ng}$ 未満の付与量でインクジェット方式にて付与して、複数の着色された画素を配列するカラーフィルタを製造し、そのカラーフィルタを用いて液晶パネルを作製する。

【効果】 耐熱性、耐洗浄性および基板との密着性に優れ、着色部ににじみがなく色彩コントラストおよび色純度が高いカラーフィルタを製造し、そのカラーフィルタを用いて優れた液晶パネルを作製することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にインクジェット方式によってインクを付与することで複数の着色画素を形成するカラーフィルタ製造に用いられるカラーフィルタ用インクにおいて、フタロシアニン系染料およびトリフェニルメタン系染料とを両者の重量比で1:9~9:1の範囲で含有し、沸点150~240℃の溶媒を10~60重量%含むことを特徴とするカラーフィルタ用インク。

【請求項2】 沸点180℃~230℃の溶媒を16~60.0重量%含む請求項1記載のカラーフィルタ用インク。

【請求項3】 フタロシアニン系染料およびトリフェニルメタン系染料との重量比が2:8~8:2の範囲である請求項1または2記載のカラーフィルタ用インク。

【請求項4】 インク中の総染料濃度が0.5~20重量%である請求項1ないし3のいずれかに記載のカラーフィルタ用インク。

【請求項5】 インク中の総染料濃度が1~15重量%である請求項4記載のカラーフィルタ用インク。

【請求項6】 基板上にインクジェット方式によってインクを付与することにより、基板上に設けられた光学的に透明なインク受容層上に複数の着色された画素を配列するカラーフィルタの製造方法において、前記インクに含有される染料の前記インク受容層への付与量Dを下記の範囲とし、

【数1】  $D < 4.0 \times 10^{-3} \text{ ng}/\mu\text{m}^3$

前記インクにフタロシアニン系染料とトリフェニルメタン系染料とを両者の重量比で1:9~9:1の範囲で含有させ、しかも沸点150~240℃の溶媒を10~60重量%含有させることを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【請求項7】 前記インクが沸点180℃~230℃の溶媒を16~60.0重量%含む請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 フタロシアニン系染料およびトリフェニルメタン系染料との重量比が2:8~8:2の範囲である請求項6または7記載の製造方法。

【請求項9】 インク中の総染料濃度が0.5~20重量%である請求項6ないし8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】 インク中の総染料濃度が1~15重量%である請求項9記載の製造方法。

【請求項11】 前記インク受容層への染料付与量Dが、下記の範囲である請求項6ないし10のいずれかに記載の製造方法。

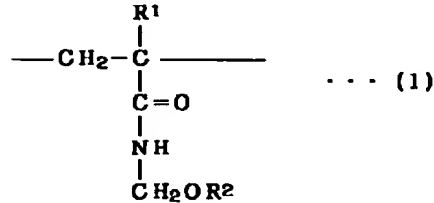
【数2】  $6 \times 10^{-5} \text{ ng}/\mu\text{m}^3 < D < 4.0 \times 10^{-3} \text{ ng}/\mu\text{m}^3$

【請求項12】 インク付与を、アクリルモノマ単位を持つ重合体を含有するインク受容層に対して行い、そのインク付与されたインク受容層を硬化させて着色画素を

形成する請求項6ないし11のいずれかに記載の製造方法。

【請求項13】 前記アクリルモノマ単位が下記一般式(1)

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>はHまたは置換してもよいアルキル基を示す。)で示される請求項12記載の製造方法。

【請求項14】 前記インク受容層が光重合開始剤を含有する請求項12または13記載の製造方法。

【請求項15】 インク付与に先だって、前記インク受容層の非着色部分を光照射ならびに光照射および熱処理の併用のいずれかによる部分的硬化によってインク吸収性を低下させる請求項14記載の製造方法。

【請求項16】 請求項6ないし15のいずれかに記載の製造方法で製造されるカラーフィルタ。

【請求項17】 パネル基板が請求項16記載のカラーフィルタに対向して配設され、該フィルタと該パネル基板との間に少なくとも液晶組成物が封入されている液晶パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はカラーテレビ、パーソナルコンピュータ等に使用されているカラー液晶ディスプレイのカラーフィルタおよびその製造方法、そのカラーフィルタ用インク、ならびに同フィルタを組み込んだ液晶パネルに関する。

【0002】

【従来の技術】 カラーフィルタはカラー液晶ディスプレイの重要な構成部品で、このフィルタは透明基板上に赤(R)、緑(G)、青(B)の三原色からなる画素を繰り返して多数配列した構造をしている。

【0003】 近年パーソナルコンピュータの発達、特に携帯用のパーソナルコンピュータの発達にともない、液晶ディスプレイ、とくにカラー液晶ディスプレイの需要が増加する傾向にある。しかしながら、さらなる普及のためには、より高精細かつ高画質なディスプレイの提供と同時に、ディスプレイ本体の製造コストを下げなければならないといった相反する要求を満足させる必要がある。特にコスト的に比重の高いカラーフィルタに対する前記の要求が急速に高まってきている。

【0004】 従来からカラーフィルタの要求特性を満足しつつ上記の要求に応えるべく種々の方法が試みられていたが、いまだすべての要求特性を満足する方法は確立

されていない。

【0005】以下にカラーフィルタの代表的な製造方法を説明する。

【0006】最も多く用いられている第1の方法は染色法である。染色法は、染色することの容易な水溶性の高分子材料に感光剤を添加したものをを用いて、これをフォトリソグラフィ工程により透明支持体上に所望の形状にパターンニングした後、得られたパターンを染色浴に浸漬して着色パターンを得る。この工程を3回繰り返すことにより、R、G、Bのカラーフィルタを形成する。

【0007】次に多く用いられている第2の方法は顔料分散法であり、近年染色法に取って代りつつあるものである。この方法では、まず基板上に顔料を分散した感光性樹脂層を形成し、これをパターンニングすることにより単色のパターンを得る。この工程を3回繰り返すことによりR、G、Bの3色カラーフィルタを形成する。

【0008】第3の方法は電着法である。この方法では、まず基板上に透明電極をパターンニングする。次に、顔料、樹脂、電解液等の入った電着塗装液に浸漬して第1の色を電着する。この工程を3回繰り返すことによりR、G、Bのカラーフィルタ層を形成し、最後に焼成することにより、カラーフィルタを形成する。

【0009】これらのいずれの方法においても着色層上に保護層を形成するのが一般的である。

【0010】第4の方法は印刷法である。印刷法は熱硬化型の樹脂に顔料を分散させ、印刷を3回繰り返すことによりR、G、Bのカラーフィルタ層を形成した後、樹脂を熱硬化させることにより着色層を形成するものである。

【0011】これらの方法に共通している点は、R、G、Bの3色を着色するために同一工程を3回繰り返すことであり、それは必然的に製造コストを高くする。また工程が多いほど歩留りが低下するという問題を有している。

【0012】さらに、電着法においては形成可能なパターン形状が限定されるため、現状の技術ではTFTカラーには適用できない。また第4の印刷法においては解像性および平滑性が悪いという欠点があり、ファインピッチのパターンは形成できない。

【0013】以上挙げたように、カラーフィルタの製造方法には既に幾つかの方法があるが、ディスプレイの色彩性を重視した場合は、色材として染料を用いる染色法が一般的に有利とされている。

【0014】しかしながら、上記の通り染色法においては、画素を形成する際、染色液に基板を浸漬する方法がとられているため、用いる受容層に染着しにくい染料は、たとえ色調（スペクトル特性）が良好であっても使用できないといった欠点があった。そこで使用できる染料の種類を増やすべく、染料がアニオン型の場合は、受容層中に4級アンモニウム等のカチオン基を導入して、

染料の染着性を向上させようという試みが一般的に行われているが、染料の色調が変化したり（スペクトルシフト）、耐熱性が低下してしまう等の問題が発生している。

【0015】さらには、調色のため複数の染料から成る染色液を用いる場合、各染料と受容層との間の染着性が同一ではないため、所望の色調にコントロールすることが困難になる問題も生じている。このため現実には微妙な色調コントロールが困難なばかりか、使用できる染料および受容層材料の種類も大幅に制約されている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】これらの欠点を改良するために、インクジェット方式を用いたカラーフィルタの製造方法が提案されている（特開昭59-75205、特開昭63-235901、特開平1-217302、特開平4-123005など）。

【0017】これらは前記の方法と異なり、R、G、Bの各色素を含有する着色液（以下インク）をフィルタ基板上にノズルより噴射し、その付着したインクをフィルタ基板上で乾燥させて画素を形成させるものである。

【0018】その方法によれば、着色部の形成が前述の染色法のような染料-受容層間の染着プロセスを経ないため、受容層側にカチオン基導入等による染着性向上手段を用いなくても良い。従って、染着前後での染料自体の色調変化（スペクトルシフト）や、耐熱性の低下といった問題も回避可能であり、さらには、調色のため複数の染料を含有するインクを用いた場合であっても予想と大幅に異なった色調になることは無い。

【0019】また、R、G、Bの各着色層の形成を一度に行うことができ、さらにインクの使用量にも無駄が生じないため、大幅な生産性の向上、コストダウン等の効果も期待できる。

【0020】しかしながら従来のインクジェット法によるカラーフィルタ作製方法は、使用されている染料が必ずしもインクジェット方式に好適なものばかりではなく、また受容層材料と染料のマッチング、インクジェット方式による描画条件（受容層種およびそこに噴射された染料の量）等も技術的に不明な点が多く存在している。このため、下記に挙げた新たな技術課題が発生していたが、下記要求特性の全てを満足するものではなく、従って問題の早急な解決法の確立が望まれていた。

- 1) 着色部とカラーフィルタ基板との間の密着性が良いこと
- 2) 着色部の色純度が高いこと（例えばB画素の場合は、G、Bの波長帯の光を十分に遮光すること。）
- 3) 着色部のにじみがないこと
- 4) 着色部の耐熱性が良好なこと。

【0021】本発明は上記問題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、上記要求特性を全て満足するカラーフィルタ用インク、歩留りよく優れた

10

20

30

40

50

5

カラーフィルタを与える製造方法、ならびに特性の優れたカラーフィルタおよび液晶パネルを提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、基板上にインクジェット方式によってインクを付与することで複数の着色画素を形成するカラーフィルタ製造に用いられるカラーフィルタ用インクにおいて、フタロシアニン系染料およびトリフェニルメタン系染料とを両者の重量比で1：9～9：1の範囲で含有し、沸点150～240℃の溶媒を16～60重量%含むことを特徴とするカラーフィルタ用インクを提供する。

【0023】さらに本発明は、基板上にインクジェット方式によってインクを付与することにより、基板上に設けられた光学的に透明なインク受容層上に複数の着色された画素を配列するカラーフィルタの製造方法において、前記インクに含有される染料の前記インク受容層への付与量Dを下記の範囲とし、

【0024】

【数3】 $D < 4.0 \times 10^{-3} \text{ ng}/\mu\text{m}^2$

前記インクにフタロシアニン系染料とトリフェニルメタン系染料とを両者の重量比で1：9～9：1の範囲で含有させ、しかも沸点150～240℃の溶媒を10～60重量%含有させることを特徴とするカラーフィルタの製造方法、その方法によって製造されるカラーフィルタ、ならびにパネル基板がそのカラーフィルタに対向して配設され、該フィルタと該パネル基板との間に少なくとも液晶組成物が封入されている液晶パネルを提供する。

【0025】

【作用】以下、図面を参照して本発明を詳細に説明する。

【0026】図1は、本発明における液晶用カラーフィルタの製造方法を示したものであり、本発明の液晶用カラーフィルタの構成の1例が示されている。

【0027】基板として一般にガラス基板を用いることができるが、液晶用カラーフィルタとしての透明性、機械的強度等の必要特性を有するものであればガラス基板に限定されるものではない。

【0028】図1(a)は、ブラックマトリクス2が形成されたガラス基板1を示したものであり、7は光透過部である。ブラックマトリクスの形成方法としては、基板上に直接設ける場合は、スパッタもしくは蒸着により金属薄膜を形成し、フォトリソ工程によりパターニングする方法を、また樹脂組成物上に設ける場合は、一般的なフォトリソ工程によるパターニングの方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】図1の手順ではまず、ブラックマトリクス2の形成された基板1上に硬化可能な樹脂組成物を含む

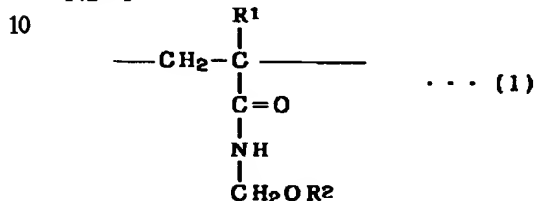
6

層を形成し、これを硬化させることにより、基板1上にインク受容層3を形成する(図1(b))。

【0030】インク受容層3を形成する材料としては、以下の構造単位(1)を少なくとも有するものであって、相当するアクリルアミド単量体単独の重合体あるいはその単量体と他のビニル系単量体との共重合体を含むかしくはそれら重合体を複数種含むものが好ましい。

【0031】

【化2】



式中、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2$ はHまたは置換してもよいアルキル基を示す。

【0032】上記式(1)で表される構造単位に相当する単量体として具体的には、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-イソプロポキシメチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-エトキシメチルメタクリルアミド等を挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0033】上記の他のビニル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル；ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基を含有したビニル系単量体；スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン；アクリルアミド；メタクリルアミド；アクリロニトリル；アリルアミン；ビニルアミン；酢酸ビニル；プロピオン酸ビニル等を挙げることができるが、これらに限られるものではない。

【0034】(1)の構造単位に相当する単量体と他のビニル系単量体との共重合比はモル比で95：5～5：95の範囲が望ましい。

【0035】上記単独重合体および/または共重合体に、更に他の高分子化合物を混合しても良い。このような高分子化合物としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリウレタン、カルボキシメチルセルロース、ポリエステル、ポリアクリル酸(エステル)、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、あるいはこれらの変性物等の合成樹脂、また、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、でんぷん、カチオン化でんぷん、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の天然樹脂等も挙げられる。

【0036】上記他の高分子化合物の配合量としては、

受容層を構成する樹脂全量に対し、70重量%以下とすることが好ましい。

【0037】また、上記受容層3には必要に応じて、各種添加剤が含まれていてもよい。添加剤の具体的な例としては、各種界面活性剤、染料固着剤（耐水化剤）、消泡剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、分散剤、粘度調整剤、pH調整剤、防カビ剤、可塑剤等が挙げられる。これらの添加剤については従来公知の化合物から目的に応じて任意に選択すればよい。

【0038】上記インク受容層の形成方法としては、スピンコート、ロールコート、バーコート、スプレーコート、ディップコート等の方法を用いることができる。

【0039】さらに、必要に応じてプリベークを行った後、インクジェット方式により前記水溶性染料を含むR、G、Bの各色インクを用いて着色する（図1(c)）。着色に用いるインクとしては、前記水溶性染料以外の染料および顔料のいずれも併用することができ、また、液状インク、ソリッドインク共に使用できるが、特に本発明の場合には、水性インクの場合において非常に好適である。

【0040】なお、図1中、4はインクジェットヘッドである。インクジェット方式としては、エネルギー発生素子として電気熱変換体を用いたタイプ、あるいは圧電素子を用いたタイプ等が使用可能であり、着色面積、および着色パターンは任意に設定することができる。

【0041】次に、照射もしくは照射と熱処理を施して、インク受容層を硬化させ（図1(d)）、その上に保護層を形成してカラーフィルタを形成する（図1(e)）。

【0042】また、上記の本発明で好ましく用いられるインク受容層材料にはさらに光重合開始剤を含有させ、ブラックマトリクスに対応する非着色用部分に予め照射もしくは照射と熱処理を施して、その部分のインク吸収性を低下させることもできる。それによって、インクジェット法にてR、G、B各画を形成する際に発生しやすい各画素間の混色、色ムラ等によるトラブルを防止することができ、低コストかつ高画質のカラーフィルタの製造が可能となる。

【0043】そのような製造手順を図2に示した。

【0044】すなわち、光重合開始剤を含有するインク受容層を基板1上に形成した（図2(a)および図2(b)）後、ブラックマトリクスに対応する非着色用部分81をフォトマスク84を介してパターン露光を行うことにより（図2(c)）、非着色用部分のインク吸収性を低下させる。

【0045】パターン露光の際のフォトマスクとしては、ブラックマトリクス2に対応する非着色用部分81のインク吸収性を低下させるための開口部90を有するものを使用する。この際、ブラックマトリクス2に接する部分での色ヌケを防止するためには、多めのインクを

吐出する必要があることを考慮すると、ブラックマトリクス2の幅Xよりも狭い開口部幅Yを有するマスクを用いることが好ましい。これにより形成された非着色用部分81の幅がブラックマトリクス2の幅よりも狭くなる。

【0046】それ以降の工程（図2(d)～(f)）は、図1の場合と同様に（図1(c)～(e)）行うことにより、カラーフィルタを作製する。

【0047】なお、光照射部分のインク吸収性が低下する層（非着色用部分）81を形成する際の光照射手段としては特に限られるものではないが、本発明では特にD e e p-U V光が好ましく、光照射条件1～3000m J/cm<sup>2</sup>程度である。熱処理はオープン、ホットプレート等の手段によるものが挙げられ、温度条件50℃～180℃で10秒～20分行えばよい。以下に上記インク吸収性を低下させる性能を付与する光重合開始剤について説明する。

【0048】光重合開始剤としては特に限られるものではないが、オニウム塩、ハロゲン化トリアジン化合物が好ましく用いられる。具体的には、オニウム塩としては、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメチルスルホネートまたこれらの誘導体、さらに、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネートまたこれらの誘導体等が挙げられる、その中でもハロゲン化トリアジン化合物が好適に用いられる。ただし、それらに限定されるものではない。さらに、それら化合物の誘導体等も挙げられるが、当然のことながら、本発明においてはそれら誘導体等にも限定されるものではない。

【0049】上記光重合開始剤の配合量は、前記インク受容層材料に対して重量基準で0.01～20%、好ましくは0.1～10%である。また増感剤としてベリレン、アントラセン等の化合物を加えてもよい。

【0050】次に、図3および図4を用いてインクジェット法により本発明のインクを噴射し画素を形成する方法について述べる。

【0051】図3は、インクジェット法によりカラーフィルタの着色部を描画する装置の構成を示すブロック図である。図3において、CPU21にはヘッド駆動回路22を介してインクジェットヘッド23が接続されている。さらにCPU21にはプログラムメモリ24内の制御プログラム情報が入力される。CPU21はインクジェットヘッド23を所定の位置まで移動させ（不図示）、ガラス基板25上の所定の画素位置の上方にインクジェットヘッドを配置して、その位置に所定の色のイ

ンク液滴26を噴射して着色する。これを基板25上の全画素位置に対して行って画素形成を行う。

【0052】図4はインクジェット法による着色部(画素)の形成過程を示す。従来方法(染色法)と大きく異なる点は、水、水溶性溶媒および染料から成るインクをカラーフィルタ基板表面の画素形成部のみに選択的に付着させ、その後、インク中の水および有機溶媒等を蒸発させて画素を形成するところにある。

【0053】ここで特に要求される特性としては、着色部とカラーフィルタ基板間の密着性である。

【0054】前述の通り、インクジェット法で用いられるインク(染色液)には微小なノズルからインクを連続して安定的に噴射させる目的、ならびにノズル先端での染料の析出等による目詰まりを防止する目的で染料の他に有機溶剤が含有される。そのため、カラーフィルタ基板上では、染料と有機溶剤が一時的に共存することとなるが、使用するインク受容層の種類、染料の種類、前記インク受容層に付与される量、さらにはインク中に含有される有機溶剤の種類(特に沸点)等の条件によっては、着色部の密着性が不十分となり、着色後の洗浄に剥がれが生じる場合がある。

【0055】そこで本発明においては、インク受容層に少なくとも水溶性アクリルモノマ単位を含有させ、インクに含有される染料のインク受容層への付与量Dを下記の条件を満たすものとする。これにより達成困難であった着色部とカラーフィルタ基板間の密着性の低下回避を達成するものである。そのようにして作製されるカラーフィルタは、着色後の水洗プロセス(超音波洗浄等)時にも剥がれの発生のない良好なものとなる。

【0056】

【数4】  $D < 4.0 \times 10^{-3} \text{ ng}/\mu\text{m}^3$

インク受容層への染料の付与量Dが上記上限値を超える場合は、着色部の密着性が低下し、洗浄時には剥がれてしまう可能性が生じ好ましくない。

【0057】また、上記染料の付与量Dの値の下限値は目的によって異なるものなので、特にここで規定できるものではないが、 $6 \times 10^{-5} \text{ ng}/\mu\text{m}^3$ を下回る値であると、インクに含有される溶剤の種類および量が特定の範囲内であれば上記のような着色部の剥がれの問題はないが、色再現範囲が狭くなり、かすんだような画質となってしまうため好ましくない。

【0058】本発明においては、更にインクに用いる染料として、フタロシアニン系染料とトリフェニルメタン系染料とを、好ましくは重量比で1:9~9:1、さらに好ましくは2:8~8:2の範囲で共存させることにより、前記水溶性アクリルモノマ単位を含むインク受容層との密着性が向上し、さらには後述するような好ましい効果が発揮できるものである。

【0059】以下本発明で用いることができる染料について説明する。

【0060】本発明で用いるフタロシアニン系染料は耐熱性に優れ、カラーフィルタ製造の際に要求される180℃以上の高熱下に曝されても変退色の程度が小さく好ましいものであるが、カラーフィルタの画素用染料、特にブルーの画素用染料として用いるには、色純度が不十分であるため、本発明においては、そのフタロシアニン系染料とトリフェニルメタン系染料とを任意の割合で混合することにより、色純度が高く、しかも色彩コントラストも良好なブルー画素を形成し、かつ前記のインク受容層との密着性が改善される。

【0061】具体的な染料の例としては、

(a) フタロシアニン系染料

C. I. Direct Blue 86、87、189、199、262

C. I. Acid Blue 185、197、228、242、243、249、254、255、275、279

C. I. Reactive Blue 3、14、15、18、21、23、25、38、41、63、69

(b) トリフェニルメタン系染料

C. I. Acid Blue 1、3、5、7、9、11、13、15、17、22、24、26、34、48、75、83、84、86、88、90、90:1、91、93、99、100、103、104、108、109、110、119

C. I. Direct Blue 41

C. I. Acid Violet 15、16、17、19、21、23、24、25、38、49、72

等を挙げることができる。

【0062】これらの染料化合物のインク中に含有される量としては、0.5~20重量%、好ましくは1~15重量%の範囲である。また染料は必要に応じてこれ以外の染料を包含しても良い。

【0063】ここで、上記のインク受容層の膜厚、受容層上への染料付与量の測定法について記しておく。

【0064】1. インク受容層の膜厚(H)測定

インク受容層の膜厚は、市販の装置を用いて簡便に測定可能である。その1例として、触針式膜厚計(P-10プロファイラー;テンコール社製など)を挙げることができる。

【0065】2. 受容層上への染料付与量D

染料付与量を算出するには、あらかじめインクジェットヘッドから噴射されるインク液滴1発当たりの量を求めておく。インク液滴1発当たりの量は、一定量のインクをインクジェットヘッドから噴射して、その重量を測定し、噴射された吐出数で除することにより測定することができる。このようにして求められたインク液滴1発当たりの量(Vd)、そのインク中の染料濃度(C)、インクドットによって着色された部分の面積(Da)、前述の方法で求めたインク受容層の膜厚(H)および1画

11

素を構成しているインクドット数(Dn)に基づいて、下記式によりインク受容層単位体積当たりの染料付与量Dを測定することができる。

【0066】

【数5】 $D = (Vd \times C \times Dn) / (Da \times H)$

本発明の目的を達成するために、インク溶媒として水と以下のような特徴を持つ溶媒とを用いる。すなわち、沸点150℃～240℃の溶媒を、10～60重量%、好ましくは沸点180℃～230℃の溶媒を16～60.0重量%とする。さらに、好ましくは沸点250℃以上10の溶媒を30.0重量%以下、より好ましくは沸点245℃以上の溶媒を19.0重量%以下とする。

【0067】前述の通り、インクジェット用に用いられるインク中にはヘッド先端での染料の析出による目詰まり現象を回避する等の目的のために高沸点溶媒が添加さ\*

12

\*れる。しかしながら、高沸点溶媒を多く含むインクをカラーフィルタ用にそのまま適用すると、着色部の密着性が低下するため好ましくない。従ってインク中に含有させる溶媒種としては上述の物性を満足するものが好ましい。

【0068】逆に、インク中の溶媒の量が少なすぎる場合はインクジェットヘッド先端での染料の析出や、インクジェットヘッド中への泡の抱き込み等の現象によるインクの連続吐出性の低下等の問題が生じるためやはり好ましくない。

【0069】好ましい溶媒の具体的な例を表1および表2に示す。

【0070】

【表1】

溶 剤 名	沸点(℃)
N, N-ジメチルホルムアミド	153.0
N, N-ジエチルエタノールアミン	162.1
N, N-ジメチルアセトアミド	166.1
2-(メトキシメトキシ)エタノール	167.5
ジアセトンアルコール	168.1
フルフリルアルコール	170.0
モノエタノールアミン	171.0
N, N-ジエチルホルムアミド	177.0
テトラヒドロフルフリルアルコール	178.0
N-メチルホルムアミド	180.0
2, 3-ブタンジオール	182.0
エチレングリコールモノアセタート	182.0
グリセリンモノアセタート	182.0
1, 2-プロパンジオール	187.3
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	190.0
1, 2-ブタンジオール	190.5
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	194.1

【0071】

※ ※【表2】



溶 剤 名	沸点 (℃)
2-メチル-2, 4-ペンタンジオール	197. 1
ジプロピレングリコールモノエチルエーテル	197. 8
エチレングリコール	197. 9
N-メチル-2-ピロリドン	202. 0
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	202. 0
γ-ブチロラクトン	204. 0
N-メチルアセトアミド	206. 0
1, 3-ブタンジオール	207. 5
ホルムアミド	210. 5
1, 3-プロパンジオール	214. 0
アセトアミド	221. 2
1, 4-ブタンジオール	229. 2
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	230. 4
ジプロピレングリコール	231. 8
2-ブテン-1, 4-ジオール	235. 0
エチレンカーボネート	238. 0

また、インクには非イオン系、アニオン系、カチオン系等の界面活性剤を用いても良く、他にも、pH調整剤、防かび剤等の添加剤を必要に応じて添加しても良い。

【0072】ここで再度、図1に戻って本発明のカラーフィルタの製造方法を説明すると、図1(c)の工程の後、硬化可能な上記組成によるインク受容層を硬化させる(図1(d))。硬化方法には、主に加熱手段が用いられる。

【0073】更に、必要に応じて保護層6を形成する(図1(e))。保護層6としては、光照射または熱処理により硬化可能な樹脂材料あるいは蒸着またはスパッタリングにより形成された無機膜等を用いることができ、カラーフィルタとした場合の透明性を有し、その後のITO形成プロセス、配向膜形成プロセス等に耐えるものであれば使用可能である。

【0074】これにより、本発明のカラーフィルタが完成する。図2の手順でも、同様にカラーフィルタが作製できる。

【0075】図4に本発明のカラーフィルタを組み込んだTFTカラー液晶パネルの断面図を示す。

【0076】カラー液晶パネルは、カラーフィルタ9と対向する基板14を合わせ込み、その間に液晶組成物12を封入することにより形成される。液晶パネルの一方の基板の内側にTFT(不図示)と透明な画素電極13がマトリクス状に形成されている。またもう一方の基板16の内側には、画素電極に対向する位置にカラーフィルタ9が設置され、その上に透明な対向(共通)電極10が一面に形成されている。更に両基板の面内には配向膜11が形成されており、これをラビング処理することにより液晶分子を一定方向に配列させることができる。またそれぞれのガラス基板の外側には偏光板15が接着\*50

20\*されており、液晶化合物はこれらのガラス基板の間隙(2~5μm程度)に充填される。またバックライト光17の光源としては、蛍光灯と散乱板(いずれも不図示)の組み合わせが用いられ、液晶化合物をバックライト光の透過率を変化させる光シャッターとして機能させることにより表示を行うものである。

【0077】

【実施例】

(実施例1) 60×150μmの大きさの開口部を多数配列させたブラックマトリクスを備えたガラス基板上に、インク受容層としてN-メチロールアクリルアミドとヒドロキシエチルメタクリレート(6:4(重量比))の共重合体からなる硬化性樹脂組成物を、膜厚1.0μmとなるようにスピンコートし、70℃で20分のプリベークを行った。ついでインクジェットプリンターを用い、下記のR、G、BインクによりR、G、Bのマトリクスパターンを次の条件にて着色した。

【0078】すなわち、前記受容層上での染料の付与量Dを $6.6 \times 10^{-4} \text{ ng}/\mu\text{m}^2$ とした(1発当たりの吐出量が25ngのインクジェットヘッドを用いて、1画素当たり10発のインク(染料濃度6.0%)を打ち込んだ。その際の着色部(画素)面積は $22800 \mu\text{m}^2$ であり、着色部のインク受容層体積は $22800 \mu\text{m}^3$ であった。)

【0079】次いで、200℃で50分のベーキングを行うことで硬化反応を進行させ、液晶用カラーフィルタを作製した。

R染料:C. I. Acid Red 35

G染料:C. I. Acid Green 9

B染料:C. I. Direct Blue 199とC. I. Acid Blue 90の5:5混合物

15

インク処方表は表4に示した処方例1の通りとした。

【0080】＜評価方法＞

評価1：着色部の剥がれ

上記のカラーフィルタを用いて液晶パネルを作製し、出力100W（35kHz）の超音波洗浄器を用いて水浴中で5分間洗浄した。次いで洗浄部の密着性を下記の3段階の等級にて評価した。

A：密着性良好（中心部100画素中での剥がれの発生なし）

B：やや密着性が劣る（中心部100画素中での剥がれが5画素以下）

C：密着性が劣る（中心部100画素中での剥がれが6画素以上発生）

評価2：着色部のにじみ

上記のカラーフィルタを60℃に48時間放置し、Bパターン着色部のにじみの度合（着色部面積の増大）を評価した。評価基準は、以下の通りである。

A：着色部の面積の増大が5%未満

B：着色部の面積の増大が5%以上10%未満

C：着色部の面積の増大が10%以上。

【0081】以上の評価結果を表6に示した。

【0082】（実施例2）実施例1で用いたインク受容層材料にトリフェニルスルホニウムトリフルオロメチル

16

スルホネート（ミドリ化学製TSP-105）を0.2重量部添加し（表5の受容層処方例2）、ブラックマトリクス幅（40μm）より狭い開口部（幅30μm）を有するフォトマスクを介してブラックマトリクス上のインク受容層の一部をDeep UV光にて100mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギー量でパターンニング露光し、その部分のインク吸収性を低下させた。それ以外は実施例1と同様の条件で実施例2のカラーフィルタを作成し、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表6に示した。

10 【0083】（実施例3～17）使用する染料、インク処方、受容層形成条件、染料付与量をそれぞれ変えた以外は実施例2と同様の条件で、実施例3～17のカラーフィルタを作製し、実施例1と同様の評価を行った。なお、これらのカラーフィルタ作製条件は表3に示した。評価結果を表6に示した。

20 【0084】（比較例1～5）使用する染料、インク処方、受容層作成条件、染料付与量をそれぞれ変えた以外は実施例1と同一の条件で、比較例1～5のカラーフィルタを作成し、実施例1と同じ評価を行った。なお、これらのカラーフィルタ作製条件を表3に示した。評価結果を表6に示した。

【0085】

【表3】

	染料名 (Bインク)	染料混合 混合比	インク処方	受容層種	染料付与量 ( $\text{ng}/\mu\text{m}^2$ )
実施例1	DBL199 + ABL22	5:5	処方例1	処方例1	6.6E-04
実施例2	DBL199 + ABL22	4:6	処方例1	処方例2	5.9E-04
実施例3	DBL199 + ABL9	5:5	処方例2	処方例2	1.0E-03
実施例4	DBL199 + ABL7	3:7	処方例3	処方例2	2.6E-03
実施例5	DBL86 + ABL1	4:6	処方例4	処方例4	4.4E-04
実施例6	DBL87 + ABL17	6:4	処方例4	処方例4	3.8E-04
実施例7	DBL199 + ABL90	7:3	処方例3	処方例2	3.0E-04
実施例8	ABL197 + ABL100	6:4	処方例1	処方例3	3.3E-04
実施例9	ABL197 + ABL91	5:5	処方例1	処方例3	3.3E-04
実施例10	ABL228 + ABL93	4:6	処方例1	処方例3	3.3E-04
実施例11	ABL242 + ABL75	4:6	処方例1	処方例3	3.3E-04
実施例12	ABL249 + ABL22	5:5	処方例1	処方例3	3.3E-04
実施例13	ABL254 + ABL88	6:4	処方例1	処方例3	3.3E-04
実施例14	ABL255 + ABL9	7:3	処方例1	処方例3	3.3E-04
実施例15	ABL275 + ABL90	6:4	処方例1	処方例3	3.3E-04
実施例16	ABL279 + DBL41	5:5	処方例1	処方例3	3.3E-04
実施例17	DBL262 + ABL9	6:4	処方例1	処方例4	3.3E-04
比較例1	DBL199 + ABL9	5:5	処方例1	処方例4	4.2E-03
比較例2	DBL199 + ABL22	4:6	処方例1	処方例4	4.4E-03
比較例3	DBL86 + ABL9	6:4	処方例1	処方例4	7.4E-03
比較例4	DBL86 + ABL1	7:3	処方例5	処方例5	4.3E-03
比較例5	DBL86 + ABL90	4:6	処方例6	処方例5	4.3E-03

【0086】

\* \* 【表4】  
インク処方例 (単位: 重量%)

成分	沸点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	処方 例1	処方 例2	処方 例3	処方 例4	処方 例5	処方 例6
エチレングリコール	197.9	10.0	11.0	13.0	24.0		
N-メチル-2-ピロリドン	202.0	25.0	17.0	20.0	15.0		
1,2-プロパンジオール	187.3				2.0		
エチレンカーボネート	238.0				3.0		
イソプロピルアルコール	82.0	2.0	3.0	1.0	2.0		
ジエチレングリコール	244.8					18.0	23.0
グリセリン	290.0					15.0	14.0
染料	-	6.5	4.5	6.0	9.0	10.5	11.0
水	100.0	56.5	64.5	60.0	45.0	56.5	52.0

【0087】

※ ※ 【表5】

受容層配合処方例 (単位は重量%。重合条件は実施例1と同一)

	処方 例1	処方 例2	処方 例3	処方 例4	処方 例5
N-メチロールアクリルアミド	60	60	30		
ヒドロキシエチルメタクリレート	40	39.8	40		
メチルメタクリレート			25.8		
アクリル酸			4		
トリフェニルスルホニウムトリフ ルオロメチルスルホネート		0.2	0.2		
ポリビニルピロリドン				96	
ビスアジド				4	
ゼラチン					100

【0088】

【表6】

評価結果

	耐洗浄性	にじみ
実施例1	A	A
実施例2	A	A
実施例3	A	A
実施例4	A	A
実施例5	A	A
実施例6	A	A
実施例7	A	A
実施例8	A	A
実施例9	A	A
実施例10	A	A
実施例11	A	A
実施例12	A	A
実施例13	A	A
実施例14	A	A
実施例15	A	A
実施例16	A	A
実施例17	B	A
比較例1	C	B
比較例2	C	B
比較例3	C	B
比較例4	C	C
比較例5	C	C

【0089】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明により、耐熱性、耐洗浄性および基板との密着性に優れ、着色部ににじみがなく色彩コントラストおよび色純度が高いカラーフィルタを製造し、そのカラーフィルタを用いて優れた液晶パネルを作製することができる。

\*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のカラーフィルタの製造手順の1例を示す工程図である。

【図2】本発明のカラーフィルタの製造手順の別の例を示す工程図である。

【図3】本発明のカラーフィルタ製造に用いるインクジェット装置の一構成例を示すブロック図である。

【図4】インクジェット法による画素の形成過程を示す説明図である。

【図5】本発明のカラーフィルタを組み込んだ液晶パネルの1例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ブラックマトリクス
- 30 3 インク受容層
- 4 インクジェットヘッド
- 6 保護層
- 7 光透過部
- 9 カラーフィルタ
- 10 共通電極
- 11 配向膜
- 12 液晶組成物
- 13 画素電極
- 14 基板
- 40 15 偏光板
- 16 基板
- 17 バックライト光
- 21 CPU
- 22 ヘッド駆動回路
- 23 インクジェットヘッド
- 24 プログラムメモリ
- 25 基板
- 26 インク液滴
- 81 非着色用部分
- \* 50 84 フォトマスク

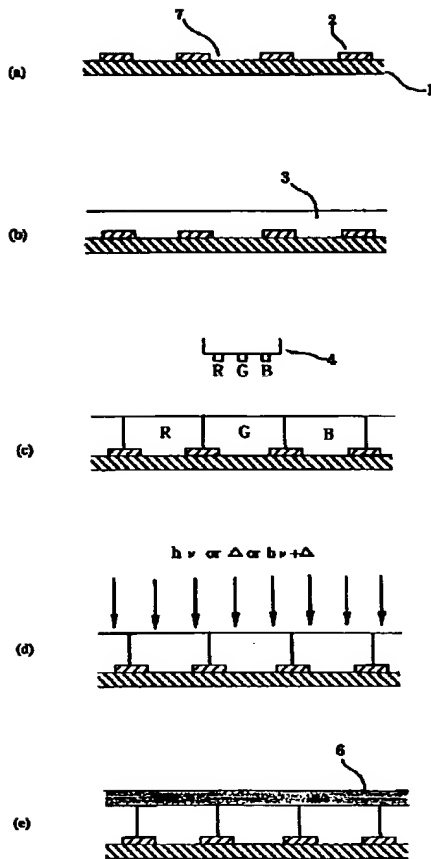
90

開口部

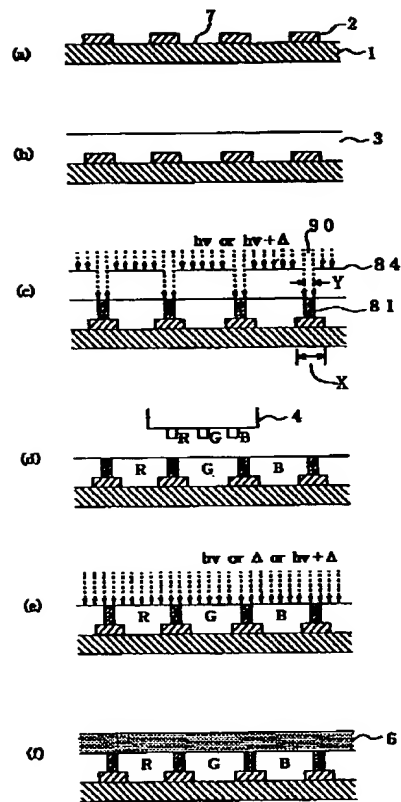
21

22

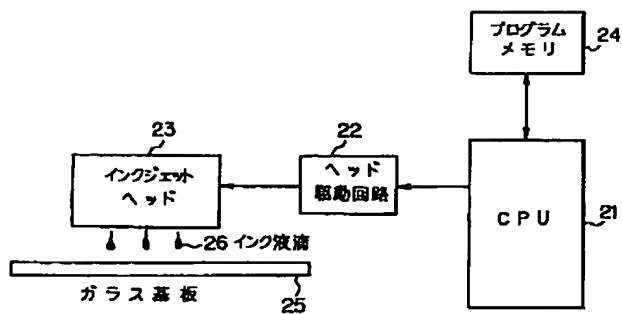
【図1】



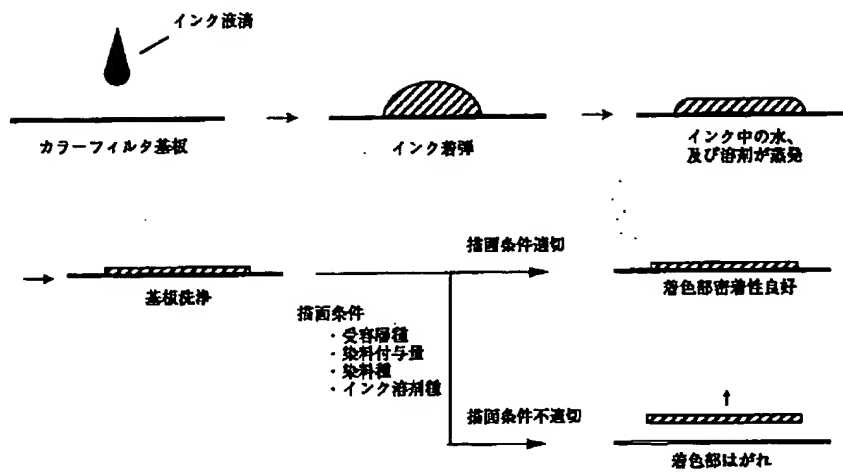
【図2】



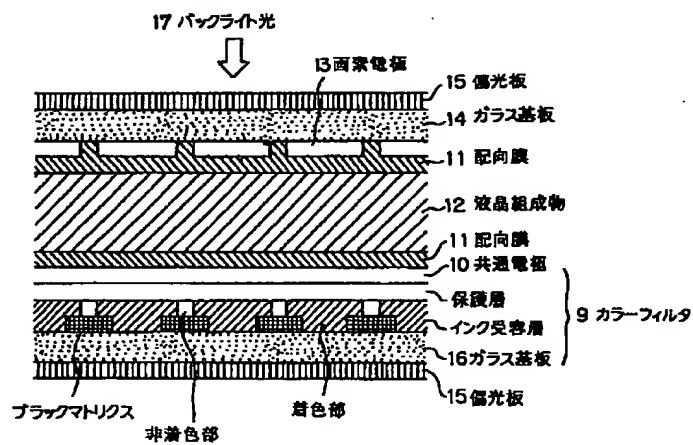
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 聡彦  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内